

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-15185

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 23/207

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-171684

(22)出願日 平成6年(1994)6月30日

(71)出願人 000250339

理学電機株式会社

東京都昭島市松原町3丁目9番12号

(72)発明者 山田 義行

東京都昭島市松原町3-9-12 理学電機  
株式会社拝島工場内

(72)発明者 土性 明秀

東京都昭島市松原町3-9-12 理学電機  
株式会社拝島工場内

(72)発明者 難波 徹

東京都昭島市松原町3-9-12 理学電機  
株式会社拝島工場内

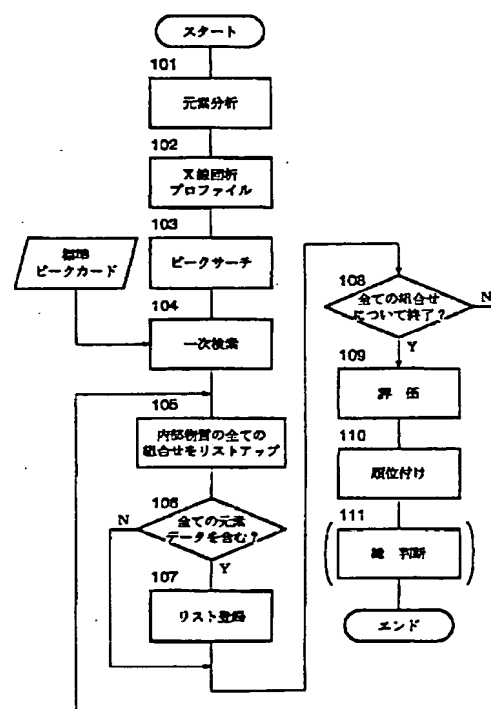
(74)代理人 弁理士 横川 邦明

(54)【発明の名称】 X線回折を用いた定性分析方法

(57)【要約】

【目的】 信頼性の高い分析結果を維持しつつ、X線回折を用いた定性分析を可能な限り自動的に行えるようにする。

【構成】 (1) 未知試料に関してX線回折プロファイルを求め、(2) 元素分析測定によって未知試料に含まれる元素の種類を求め、(3) 標準ピークカードデータを参照して上記X線回折プロファイルから考えられる全ての内部物質を選び出し、(4) 選び出した全ての内部物質の組み合わせをとって複数組の内部物質組み合わせを予測し、(5) 予測した全ての内部物質組み合わせのうち(2)で求めた元素の全てを含まない内部物質組み合わせをデータから削除し、(6) 削除されずに残った内部物質組み合わせに対応する標準ピークカードデータと、上記X線回折プロファイルとの一致度を比較して適正な内部物質組み合わせを選択する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折を用いて試料に含まれる内部物質を判定する定性分析方法において、

試料に対してX線回折測定を行うことによってX線回折プロファイルを求め、

その試料に対して元素分析測定を行うことによって試料に含まれる元素の種類を求め、

標準ピークカードデータを参照して上記X線回折プロファイルから考えられる全ての内部物質を選び出し、

選び出した全ての内部物質に関して全ての組み合わせをとることによって複数組の内部物質組み合わせを予測し、

予測した全ての内部物質組み合わせのうち、元素分析測定によって求められた全ての元素を含まない内部物質組み合わせをデータから削除することを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項2】 請求項1記載の定性分析方法において、削除されずに残った内部物質組み合わせに対応する標準ピークカードデータと、上記X線回折プロファイルとの一致度を比較することによって、適正な内部物質組み合わせを選択することを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項3】 請求項2記載の定性分析方法において、元素分析測定によって元素の種類に加えて各元素の重量組成比をも求め、さらに、各元素の原子量及び求めた各元素の重量組成比に基づいて、各内部物質組み合わせ内に含まれる各内部物質の重量組成比を求めることを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項4】 請求項3記載の定性分析方法において、個々の内部物質組み合わせ内に含まれる各内部物質の重量組成比を最小自乗法を用いて算出し、そのときの標準偏差の大きさの順に従って、内部物質組み合わせの判定に関する正確性について順位付けを行うことを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項5】 請求項1から請求項4のうちのいずれか1つに記載のX線回折を用いた定性分析方法において、元素分析測定はけい光X線分析によって行われることを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項6】 請求項2から請求項5のうちのいずれか1つに記載のX線回折を用いた定性分析方法において、元素分析測定の測定結果に含まれる誤差に応じて、内部物質の判定結果に重み付けすることを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

【請求項7】 請求項1記載のX線回折を用いた定性分析方法において、

(1) 削除されずに残った内部物質組み合わせに対応する標準ピークカードデータと、上記X線回折プロファイルとの一致度を比較することによって、内部物質組み合わせの順位を決定し、

(2) 個々の内部物質組み合わせ内に含まれる各内部

物質の重量組成比を最小自乗法を用いて算出し、そのときの標準偏差の大きさの順に従って、内部物質組み合わせの判定に関する正確性について順位付けを行い、

(3) 上記(2)の順位付けを行う際に、元素分析測定の測定結果に含まれる誤差に応じて重み付けをした上で、内部物質組み合わせの正確性について順位付けをおこない、そして上記(1)から(3)の各順位付けの結果に基づいて内部物質組み合わせ正確性についての順位付けを総合的に判断することを特徴とするX線回折を用いた定性分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、試料に含まれる内部物質の種類や重量組成比等を求めるために行われる定性分析方法、特にX線回折を利用して測定を行う定性分析方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】X線回折を利用して上記の定性分析を行うことは従来より広く行われている。この種の定性分析方法として、従来、図7に示すような手順に従って測定を行うものが知られている。この測定方法では、まず、試料に対してX線回折測定を行ってX線回折プロファイルを求める。このX線プロファイルというのは、横軸にX線回折角度( $2\theta$ )をとり、そして縦軸に回折X線強度をとったグラフ上に表された線図のことであって、試料に入射するX線の入射角度を変化させたときに、その試料で回折するX線の回折角度及びその回折X線の強度を表すものである。

【0003】次に、求められたX線回折プロファイルに関して、いわゆるピークサーチを行う。このピークサーチというのは、X線回折プロファイルにおいて回折角度( $2\theta$ )の何度の所にどのくらいの強度の回折X線が発生しているかを調べる作業である。このピークサーチが終わると次いで、標準ピークカードを参照しつつ、一次検索が行われる。

【0004】標準ピークカードというのは、例えばJCPDSファイル等として広く知られているものであって、標準X線光学系を用いてあらゆる種類の化合物に対して予めX線回折測定を行ったときに得られた標準のX線回折プロファイルに基づくピークサーチ結果を各種の化合物ごとにカードの型でまとめたものである。実用上は、このデータをコンピュータのハードディスク内に記憶しておいて、必要なときに読み出して使用する。

【0005】一次検索では、未知試料に関して求められたピークサーチ結果のピーク位置及びピーク強度を各種化合物に対応する標準ピークカードと比較して、今対象となっている未知試料に含まれると考えられる全ての化合物、すなわち内部物質をリストアップする。もちろん、これらのリストアップされた多数の内部物質の中には、実際には未知試料の中に含まれないものも多数含ま

れている。実際には含まれない物質も含めて全ての内部物質がリストアップされた形の一次検索データが得られるまでの処理は、通常、所定のプログラムソフトに従って作動するコンピュータによって自動的に実行される。

【0006】一次検索の終了後、オペレータは二次検索を実行する。すなわち、一次検索データにリストアップされた各種物質に対応する標準ピークデータを各物質ごとに個別にCRT上に呼び出し、その標準ピークデータと未知試料に関して得られたX線回折プロファイルとを目視によって比較し、個々の物質が未知試料の中に含まれるかどうかを判定する。この二次検索により、未知試料の中に含まれる内部物質の組み合わせが決定される。実際上は、1つの適正な内部物質組み合わせが常に明確に選択されるというよりも、可能性が高いと思われる内部物質組み合わせが複数組選択されるのが一般的である。これらの選択された組み合わせのうちのどれが最も可能性が高いかというのを判断することは、非常に高度な熟練性を要求される。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の定性分析方法では、一次検索までは比較的画一的な作業なのでコンピュータを用いた自動的な処理が可能であるものの、二次検索における判断が非常に熟練性を必要とし、どうしても自動化が無理であった。

【0008】本発明は、上記の問題点を解消するためになされたものであって、X線回折を用いた定性分析を可能な限り自動的に行えるようにすると共に、非常に信頼性の高い分析結果を得ることができる定性分析方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明に係る定性分析方法では、(1)試料に対してX線回折測定を行うことによってX線回折プロファイルを求め、(2)その試料に対して元素分析測定を行うことによって試料に含まれる元素の種類を求め、(3)標準ピークカードデータを参照して上記X線回折プロファイルから考えられる全ての内部物質を選び出し、(4)選び出した全ての内部物質に関して全ての組み合わせをとることによって複数の内部物質組み合わせを予測し、(5)予測した全ての内部物質組み合わせのうち、元素分析測定によって求められた全ての元素を含まない内部物質組み合わせをデータから削除することを特徴としている。

【0010】この構成を図に示した実施例に対応させて見ると、図4の元素分析ステップ(ステップ101)からリスト登録ステップ(ステップ107)までの処理が、この発明の構成に相当している。

【0011】上記の工程(5)において、削除されことなく残った内部物質組み合わせ(通常は複数組である)は、いずれも、未知試料の中に含まれる蓋然性が非

常に高く、よって、この結果をそのまま定性分析の結果とすることができる。

【0012】元素分析測定というのは、未知試料に含まれる元素の種類やそれらの元素の重量組成比等を調べるための測定であって、具体的には、けい光X線分析法、原子吸光法又は質量分析法等といった各種の方法を採用できる。けい光X線分析法というのは、試料に一次X線(連続X線)を照射し、試料で回折したX線(けい光X線)をモノクロメータで分光することにより、X線回折に寄与した試料の内部元素を検出するものである。なお、重量組成比という言葉は、各元素の重量の値そのものを含む意味である。

【0013】原子吸光法というのは、各元素に光を透過したときの光透過率、従って吸光度が各元素によって異なるという現象を利用して試料内部に含まれる元素を検出するものである。また、質量分析法というのは、試料をガス化及びイオン化した上で、それを一定の電界中に通して元素ごとに分離する方法である。

【0014】定性分析の結果の信頼性をさらに高めたい場合には、削除されずに残った内部物質組み合わせに対応する標準ピークカードデータと、未知試料に関して得られたX線回折プロファイルとの一致度を目視等によって比較することによって、適正な内部物質組み合わせを選択することが望ましい。

【0015】さらに信頼性を高めたい場合には、元素分析測定によって元素の種類に加えて各元素の重量組成比をも求め、さらに、各元素の原子量及び求めた各元素の重量組成比に基づいて、各内部物質組み合わせ内に含まれる各内部物質の重量組成比を求めることが望ましい。

【0016】さらに一層信頼性を高めたい場合には、個々の内部物質組み合わせ内に含まれる各内部物質の重量組成比を最小自乗法を用いて算出し、そのときの標準偏差の大きさの順に従って、内部物質組み合わせの判定に関する正確性について順位付けを行うことが望ましい。例えば、標準偏差の小さい順から正確性が高いものとして順位付けを行なう。

#### 【0017】

【作用】未知試料に関して得られたX線回折プロファイルを標準ピークカードデータと比較しながら内部物質を判定するだけでは、試料の内部に含まれると考えられる内部物質の組み合わせが極めて多数組になる。これらを適正と考えられる1個又は少数個の組み合わせに絞り込むことは、極めて熟練を要することであり、これをコンピュータを用いて自動的に行うということは、到底考えられない。

【0018】これに対し本発明では、X線回折プロファイルとは別に未知試料に含まれる元素の種類を測定し、この元素データを用いて内部物質組み合わせの絞り込みを行うようにしている。つまり、X線回折プロファイルと標準ピークカードデータとの比較によって選択される

10

20

30

40

50

極めて多数の内部物質組み合わせのうちの、未知試料に含まれる蓋然性が極めて乏しいと考えられる多くの組み合わせが、オペレータの主観に左右されることなく自動的に削除される。よって、削除されずに残る内部物質組み合わせは未知試料の中に含まれる蓋然性が非常に高く、しかもその組み合わせの数は少数に絞り込まれる。こうして、X線回折を用いた定性分析を可能な限り自動的に行えるようにでき、しかも非常に信頼性の高い分析結果を得ることができる。

【0019】

【実施例】

(実施例1) 図1は、本発明に係る定性分析方法を用いた分析システムをブロック図で示したものである。この分析システムは、分析処理の全般的な制御を司るコンピュータ1を有しており、そのコンピュータ1は、CPU(中央処理装置)2と、各種データを読み書き自在に格納する半導体メモリ3と、各種の外部機器との間に配置されるインターフェースI/Fとを有している。各インターフェースI/Fには次の各機器、すなわち、分析処理のためのプログラムや種々の化合物に対応した標準ピークカードデータをテーブルデータとして格納した外部メモリ、例えばハードディスク4と、X線回折測定を行うためのX線回折装置8と、元素分析測定を行うためのけい光X線分析装置9と、測定結果を用紙上にハードコピーするためのプリンタ18と、そして測定結果を映像として映し出すCRT6等といった各種の入出力機器が接続されている。

【0020】標準ピークカードというのは、例えばJCPDSファイル等として広く知られているものであって、標準X線光学系を用いてあらゆる種類の化合物に対して予めX線回折測定を行ったときに得られた標準のX線回折プロファイルに基づくピークサーチ結果を各種の化合物ごとにカードの形でまとめたものである。ハードディスク4内には、そのカード内容がテーブルデータの形で記憶されている。

【0021】X線回折装置8は、例えば図2に示すように、X線源10と、未知試料11を適宜の角速度でステップ的又は連続的に回転、すなわち $\theta$ 回転させる試料回転系12と、試料11を中心として $\theta$ 回転の2倍の角速度で同じ方向へ回転、すなわち $2\theta$ 回転するX線カウンタ13とを有している。符号14はX線ビームの水平方向への発散を規制する発散防止スリットを示している。また、符号15は、回折X線の集束位置に設けた受光スリットを示している。

【0022】けい光X線分析装置9は、例えば図3に示すように、X線源20と、モノクロメータ16と、モノクロメータ16の中心点を中心として $2\theta$ 回転するX線カウンタ23とを有している。未知試料21は、X線源20から放射される一次X線(連続X線)が当たる位置に配置される。符号24、25はX線の広がり規制す

るスリットを示している。なお、X線回折装置8(図2)に供出する未知試料11及びけい光X線分析装置9に供出する未知試料21に関しては、1つの試料を2つに分割してそれぞれの装置に装着するようにしても良いし、あるいは、1つの試料支持位置に配置した1個の試料を共通に用いるようにしても良い。また、X線源10とX線源20とを同一のX線源で共用することもできる。

【0023】以下、上記構成より成るX線分析システムを用いて、未知試料11、21に対して定性分析、すなわち未知試料の内部にどのような内部物質が含まれているかを判定するための分析を行なう場合の動作を、図4に示すフローチャートを参照しながら説明する。

【0024】まず、けい光X線分析装置9(図3)を用いて試料21の内部に含まれる元素の種類及びそれら各元素の重量組成比を測定する(ステップ101)。本実施例では、重量組成比として重量そのものを測定する。測定の内容を具体的に説明すれば、X線源20から放射されたX線を試料21に照射し、試料21で回折したけい光X線をモノクロメータ16に当てて分光し、そして分光されたX線を $2\theta$ 走査移動するX線カウンタ23によってカウントする。モノクロメータ16で分光されたX線は試料21に含まれる内部物質に対応した固有の回折角度を有するので、X線カウンタ23によってカウントされるX線の回折角度から内部物質の種類を判定でき、さらにその回折X線の強度からそれらの内部物質の組成重量が判定できる。

【0025】表4は、そのようにして求められた測定結果の一例を示している。この測定例では、試料の内部に含まれる内部物質として、Zn, K, Cl, Ti, Al, Si, Oの7種類の元素が検出されている。もちろん、供出される試料が変われば、検出される元素の種類も変化する。

【0026】次いで、X線回折装置8(図2)を用いてX線回折測定を行い、X線回折プロファイルを求める(ステップ102)。具体的には、図2において、試料11を $\theta$ 回転させながらその試料11にX線を照射し、それと同時にX線カウンタ13を $2\theta$ 回転させて試料11で回折する回折X線を検出する。X線カウンタ13の出力はX線強度演算回路17へ導かれ、その演算回路17によってX線強度(cps:カウント/秒)が算出される。

【0027】CPU2(図1)は、回折X線の回折角度( $2\theta$ )と、回折X線のX線強度との関係をグラフとしてCRT6上に映し出す。図5は、そのようにして表示されたグラフの一例を示しており、このグラフ上に描かれたピーク図形がX線回折プロファイルと呼ばれるものである。

【0028】以上のようにしてX線回折プロファイルが求められると、CPU2(図1)は次いで、ピークサー

チ処理を実行する(ステップ103)。このピークサーチというのは、X線回折プロファイルに含まれる全てのピーク波形に関する回折角度(2θ)、X線強度値等を求めるものである。このピークサーチの結果は、表1に示すように数値としてプリンタ18によってハードコピーされたり、あるいは、図6に記号「○」で示すように、X線回折プロファイルに対応させた形で映像として表示される。表1では、回折角度(2θ)及びX線強度以外に半価幅も求めてある。半価幅というのは、周知の通り、ピーク高さ(すなわちX線強度)の1/2の強度値の所のピーク幅のことである。

【0029】その後CPU2は、求められたピークサーチ結果に基づいて一次検索を実行する(ステップ104)。具体的には、ハードディスク4内に記憶された各種物質に対応した標準ピークカードデータにおけるピーク角度位置及びピーク強度と、今行った未知試料に対するピークサーチの結果(すなわち、表1のピークサーチデータ)におけるピーク角度位置及びピーク強度とを比較して、試料11に含まれると考えられる内部物質を選び出す。通常は、複数種類の物質が選び出される。

【0030】表2は、そのようにして求められた測定結果の一例を示している。この測定例では、内部物質として、ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ……等の複数種類、例えば48種類程度の物質が選び出される。表2では、そのうちの22種類が示されている。表2に掲げられた「信頼性係数」というのは、未知試料の内部に含まれている可能性が高いか低いかを表す指標値のことであり、数値の大きい物質から順に、含まれる可能性が高いことを示している。具体的な数値の決め方には種々の方法があるが、一般的には、ピーク角度位置の一致度及びピーク強度の一致度を数値化して表すことが多い。

【0031】その後、ステップ105において、選び出された内部物質に関して、全ての組み合わせを考えて、メモリ3内に格納してゆく。例えば、内部物質としてZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>の3種類が選び出されたものと仮定すると、

第1組み合わせ: ZnO

第2組み合わせ: SiO<sub>2</sub>

第3組み合わせ: TiO<sub>2</sub>

第4組み合わせ: ZnO, SiO<sub>2</sub>

第5組み合わせ: ZnO, TiO<sub>2</sub>

第6組み合わせ: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>

第7組み合わせ: ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>

といった7種類の組み合わせがリストアップされる。もちろん、ステップ104の一次検索で選び出された内部物質の数が多くなればなるほど内部物質組み合わせの数も多くなる。

【0032】その後ステップ106に進み、ステップ105でリストアップされた内部物質組み合わせの中に、ステップ101で測定された全ての元素が含まれている

かどうかをチェックし、含まれている場合にはその内部物質組み合わせをメモリ3内にリスト登録する。一方、これらの元素の全てが含まれていないとき、すなわちこれらの元素のうちの1個でも含まれないものがあるときには、その内部物質組み合わせはメモリ3内には登録せず、リスト登録から削除する。

【0033】表4に示した元素分析例では、Zn, K, Cl, Ti, Al, Si, Oの7種類の元素が検出されたから、この例の場合には、これら7種類の全ての元素が内部物質組み合わせの中に含まれていなければ、その組み合わせは不適正なものとして削除する。ちなみに、上記の説明で例示した第1組み合わせから第7組み合わせの7種類の組み合わせは、いずれも、それら7種類の元素を全て含んでいないので、リストから削除される。こうしてメモリ3内には、元素分析測定によって検出された複数の元素を全て含む複数種類の内部物質組み合わせが選び出される。

【0034】このようにして選び出された内部物質組み合わせは、試料の内部に含まれる蓋然性が非常に高く、しかもその数もかなり少なく絞り込まれているので、この内部物質組み合わせに関するデータが得られること自体が非常に有意義である。例えば、選び出された複数の内部物質組み合わせのそれぞれについて、ハードディスク4から標準ピークカードデータを読み出してCRT6上に映し出し、その呼び出された標準ピークカードデータと未知試料11に関して得られたX線回折プロファイル(図5)との一致度をCRT6上で目視によって比較することによって、どの内部物質組み合わせが最も適正な組み合わせであるかどうか、すなわち、どの内部物質組み合わせが試料の内部に含まれる蓋然性が最も高いかを判定できる。この目視判定は、従来行われていた目視判定に比べて非常に簡単であり、しかも信頼性が高い。

【0035】上記のような目視判定に代えて、図4のステップ109及びステップ110で示すような処理を行うようにすれば、信頼性の高い判定結果を完全に自動的に求めることができる。ステップ109で示す評価ステップでは、選び出された複数の内部物質組み合わせの個々に関して、その組み合わせの中に含まれる各物質の組成重量又は組成比を求める。その求め方の一例を示せば、次の通りである。

【0036】今、ステップ107において登録されたりストの中に、ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, KCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の5種類の物質から成る内部物質組み合わせが含まれており、この組み合わせについて評価を行なう場合を考える。また、元素分析測定では、表4に示すような測定結果が得られたものとする。

【0037】この場合、便宜的に表3に示すような表を想定する。この表において、縦方向の(D)欄に上記5種類の内部物質を並べ、横方向の(B)欄に7種類の組

成元素を並べ、そして横方向の(C)欄に各組成元素の組成重量を記入してある。各組成元素の下に付した数値は各元素の原子量である。また、各内部物質の下に示したW1~W5は、求めようとしている各内部物質の組成重量を示している。

【0038】この表において、各内部物質と各組成元素との交差欄に記入した数値は、各元素の原子量を各内部物質に含まれる元素数で倍した値である。この表において、各元素の重量に着目して式を立てると、

$$\text{Znについて: } 65.37 \times W1 = 19.6$$

$$\text{K について: } 39.102 \times W4 = 9.77$$

$$\text{Clについて: } 35.453 \times W4 = 8.86$$

$$\text{Tiについて: } 47.90 \times W3 = 11.9$$

$$\text{Alについて: } 53.963 \times W5 = 2.68$$

$$\text{Siについて: } 28.086 \times W2 = 4.21$$

$$\text{O について: } 15.999 \times W1 + 31.998 \times W2 + 31.998 \times W3 + 47.9982 \times W5 = 19.9$$

の各式が得られる。

【0039】これらの式を最小自乗法を用いて解くと、各組成重量W1~W5が求められ、さらにこのときの標準偏差が求められる。表5は、そのようにして求めた評価結果の一例を示している。各内部物質の後にカッコで示した数値が、上記のようにして求めた各内部物質の組成重量である。表5では、No. 1~No. 4の4種類の内部物質組み合わせに関する結果だけを示してあるが、必要に応じてより多くの内部物質組み合わせに関する評価結果を示すこともできる。

【0040】ステップ110(図4)では、最小自乗法で組成重量を求めたときの各組み合わせについての標準偏差に着目して、試料の中に含まれる蓋然性の高い組み合わせ順に順番付けを行う。具体的には、標準偏差の小さい組み合わせから順に、蓋然性が高いものとする。

【0041】なお、けい光X線分析装置(図3)を用いて元素分析測定を行うとき、得られる測定結果(表4)の組成重量比に関しては、元素ごとに異なった誤差が含まれることが多い。この誤差は、各元素に対して経験的に演算できる。従って、表3から表5に至る過程で最小自乗法を用いて演算を行うとき、元素分析測定の測定結果の誤差に応じて、内部物質の判定結果に重み付けを行うことが望ましい。これにより、より一層信頼性の高い判定結果を得ることができる。

【0042】(実施例2)分析精度をより向上させるために、図4にステップ111で示すような総合判断の処理工程を含ませることができる。この総合判断というのは、次の3つの分析処理工程、すなわち(1)ステップ107でリスト登録された複数の内部物質組み合わせと、未知試料に関して得られるX線回折プロファイルとの一致度を比較して、内部物質組み合わせに関する順位を決める処理工程(一致度比較処理工程)と、(2)ス

テップ110の順位付け処理工程、すなわちステップ107でリスト登録された複数の内部物質組み合わせのそれぞれに関して最小自乗法を用いて内部物質の重量組成比を算出したときの標準偏差に基づいて、内部物質組み合わせに関する順位を決める処理工程(誤差を考慮しない標準偏差順位付け処理工程)と、(3)ステップ101における元素分析測定の測定結果に含まれる誤差に応じてステップ110の順位付け処理に重み付けを付加して、内部物質組み合わせに関する順位を決める処理工程(誤差を考慮した標準偏差順位付け処理工程)といった各処理工程の結果を全て考慮に入れて、最終的な判断結果を出すというものである。

【0043】このような総合判断の具体的な手法としては種々考えられる。例えば、上記(1)~(3)の個々の結果をCRT上に並べ又は用紙上にハードコピーして並べ、オペレータが目視によってそれらを比較して、経験的且つ主観的に判断することができる。上記(1)~(3)の各処理の結果は、それぞれが信頼性の高いデータであるから、上記のような目視的な判断によっても極めて信頼性の高い判定結果を得ることができる。

【0044】また、そのような目視的な手法に代えて、上記(1)~(3)の処理の結果を個別に数値化して表し、各数値を数式的に処理することによってオペレータの主観によらない客観的な判定結果を得ることもできる。このような数式処理によれば、最終的な判定結果に至るまでの処理を全てコンピュータによって自動的に処理できる。

【0045】このような数値的な判定処理の一具体例として次のような手法が考えられる。今、表2を参照したときに内部物質として考えられるのが、ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, KClの4種類であると仮定する。もちろん、実際には、表2に掲げた多数の内部物質を考慮しなければならないのであるが、ここでは簡単のために上記の3種類だけを考えるものとする。ステップ107では、これら4種類の内部物質に関する全組み合わせのうちから、ステップ106の条件を満足する組み合わせがリスト登録される。説明を簡単にするために、今、例えば、

第1組: ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>

第2組: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, KCl

第3組: ZnO, TiO<sub>2</sub>, KCl

の3組の組み合わせがリスト登録されたものと仮定する。

【0046】(1)の一致度比較処理工程では、上記第1組~第3組の各組み合わせに関して、それぞれ、マッチングデータ $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ を求める。このマッチングデータというのは、第1組~第3組の各組み合わせに対応する標準ピークカードデータのピーク数と、未知試料に関するX線回折プロファイルから求められるピーク数とが、どのくらいの程度で一致しているかを示す値で

11

ある。これを数値として表わせば、

① 未知試料に関するX線回折プロファイルから求められる全ピーク数をPとし、

② 上記第1組～第3組の各組み合わせに対応する標準ピークカードデータのピークのうち、未知試料に関するピークに一致するものの本数をNとし、

③  $ZnO$ ,  $SiO_2$  等といった各内部物質の信頼性係数(表2参照)を1000で除した値を $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\dots$ ,  $S_n$  ( $n$ は、一次検索データによって選出され\*

1位:第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )= $\alpha_1$

2位:第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_2$

3位:第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_3$

..... (A)

となる。

【0048】次に、(2)の誤差を考慮しない順位測定を行う。その測定の結果、上記第1組～第3組の各組み合わせの標準偏差が

第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )= $\alpha_6$

1位:第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_4$

2位:第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_5$

3位:第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )= $\alpha_6$

..... (B)

ということになる。

【0049】次に、(3)の誤差を考慮した順位測定を行う。その測定の結果、上記第1組～第3組の各組み合わせの標準偏差が

1位:第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )= $\alpha_7$

2位:第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_8$

3位:第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_9$

..... (C)

ということになる。

【0050】一致度比較測定(1)による順位結果(A)と、誤差を考慮した標準偏差順位測定(2)による順位結果(B)と、誤差を考慮した標準偏差順位測定(3)による順位結果(C)とを比較すると、全て順位が異なっている。実際上の未知試料を見た場合、その内部に含まれる内部物質の組み合わせは、必ず1種類であるから、理論上は(A), (B), (C)のような異なる順位結果が得られるはずはない。しかしながら、実際に測定を行った場合には種々の原因によって、上記のよう異なる順位結果が出てしまうのが現状である。 ☆

第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )に関して

$\alpha_1 \times (1 - \alpha_6) \times (1 - \alpha_7)$

第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )に関して

$\alpha_2 \times (1 - \alpha_5) \times (1 - \alpha_9)$

第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )に関して

$\alpha_3 \times (1 - \alpha_4) \times (1 - \alpha_8)$

..... (D)

といった各値が求められる。

【0053】上記(D)式において、 $\alpha_4 \sim \alpha_9$ につい

\*た内部物質の個数)としたとき、マッチングデータ $\alpha$ は  
 $\alpha = (N/P) \times (S_1 \times S_2 \times \dots \times S_n)$   
として表される。

【0047】今、第1組～第3組の各組み合わせのマッチングデータが、それぞれ $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ であり、それらの値が $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$ となったとすると、(1)の一致度処理比較工程での内部物質組み合わせに関する正確性の順位は

※第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_5$

第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_4$

となり、それらの値が $\alpha_4 < \alpha_5 < \alpha_6$ であったとすると、標準偏差が小さいものほど内部物質組み合わせとし

て含まれる確率が高いから、順位としては、

★第1組( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ )= $\alpha_7$

第2組( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_9$

第3組( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $KCl$ )= $\alpha_8$

となり、 $\alpha_7 < \alpha_8 < \alpha_9$ であったとすると、順位は

☆【0051】仮に、上記(1)～(3)の順位判定測定のうちのいずれか1種類の測定を行なうだけで判定を終了してしまうとすれば、得られる順位結果は、信頼性が低くなってしまうかもしれない。これに対し、それら(1)～(3)の順位判定測定における結果(A)～(B)を総合的に判断すれば再現性の高い、従って信頼性の高い判定結果を得ることができる。

【0052】例えば、上記(A)～(C)の結果に関して、同一組み合わせに関する順位係数 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\dots$ を掛け合わせると、

てそれらを1から引いた値をとったのは、 $\alpha_1 \sim \alpha_3$ についてはそれらの値の大きい順に1位、2位、3位、 $\dots$

……と順位付けをしたのに対して、 $\alpha 4 \sim \alpha 9$ についてはそれらの値の小さい順に1位、2位、3位、……と順位付けをしたので、両者の間の順位付け方向を統一するためである。

【0054】上記(D)式は、(1)～(3)の各順位判定測定の結果を数式的に総合した値であるから、これらの値の大小を比較して第1組～第3組の内容物組み合わせの正確性についての順位を決めるようにすれば、非常に再現性の良い判定を行うことができる。なお、

(D)式では、値の大きい方から順に1位、2位、3位……と順位付けする。

【0055】以上、好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明はその実施例に限られることなく、請求の範囲に記載した技術的範囲内で種々に改変できる。

例えば、図2に示したX線回折装置は単なる一例であって、その他任意の構造のX線回折装置を用いることができる。また、図3に示したけい光X線分析装置も単なる一例であって、その他任意の構造のけい光X線分析装置を用いることができる。また、元素分析測定を行うための装置として、原子吸光測定装置、質量分析装置等といった、けい光X線分析装置以外の任意の装置を用いるこ\*

\*ともできる。

【0056】

【発明の効果】請求項1記載のX線回折を用いた定性分析方法によれば、X線回折を用いた定性分析を可能な限り自動的に行うことができ、しかも非常に信頼性の高い分析結果を得ることができる。

【0057】請求項2記載のX線回折を用いた定性分析方法によれば、簡便な方法で信頼性の高い判定ができる。

【0058】請求項3記載のX線回折を用いた定性分析方法によれば、各内部物質の重量組成比もわかるので、利用価値の高い判定結果を得ることができる。

【0059】請求項4記載のX線回折を用いた定性分析方法によれば、最終的な判定結果を完全に自動的に求めることができる。

【0060】請求項5記載のX線回折を用いた定性分析方法によれば、X線を用いて元素分析測定を行なうので、X線回折装置との間での部品の共通化も可能となり、よって構造上有利である。

【0061】

【表1】 ピークサーチデータ

ピークNO.	2 $\theta$	強度	半価幅	ピークNO.	2 $\theta$	強度	半価幅
1	20.600	531	0.094	24	50.100	3489	0.118
2	20.780	2246	0.141	25	52.480	763	0.141
3	25.240	19992	0.141	26	53.820	3499	0.165
4	25.480	1805	0.094	27	54.820	928	0.071
5	26.580	11044	0.118	28	55.000	3583	0.141
6	28.280	16687	0.118	29	55.220	520	0.047
7	31.700	12306	0.118	30	55.260	440	0.047
8	34.360	9127	0.118	31	56.540	8004	0.118
9	35.080	1875	0.141	32	56.700	493	0.047
10	36.180	20703	0.141	33	57.200	356	0.047
11	36.460	1381	0.118	34	57.440	1605	0.141
12	36.860	1277	0.141	35	58.560	2161	0.141
13	37.720	4793	0.141	36	59.900	2517	0.094
14	38.280	442	0.141	37	62.040	684	0.141
15	38.500	1410	0.141	38	62.620	3090	0.094
16	39.400	877	0.118	39	62.800	7053	0.118
17	40.240	802	0.071	40	65.700	622	0.118
18	40.440	7349	0.141	41	66.320	3901	0.118
19	42.380	944	0.118	42	67.680	1461	0.118
20	43.280	1898	0.141	43	67.900	6034	0.141
21	45.740	437	0.141	44	68.100	2383	0.118
22	47.480	4932	0.118	45	68.260	914	0.071
23	47.980	6034	0.141	46	68.660	11261	0.047

【0062】

【表2】 一次検索データ



15 NO.	カードNO.	化学式	標準ピーク 本数	一致 本数	16 信頼性 係数
1	36-1451	Zn O	13	13	1000
2	33-1161	Si O <sub>2</sub>	28	23	958
3	21-1272	Ti O <sub>2</sub>	18	15	954
4	41-1476	K Cl	9	8	940
5	29-1155	Ag Zn	7	4	800
6	28-0439	Au Ag Zn <sub>2</sub>	11	8	749
7	43-0596	Si O <sub>2</sub>	6	4	741
8	25-0982	Ti H <sub>1.924</sub>	5	3	740
9	14-0255	Ag ( Cl . Br )	9	6	730
10	35-1152	Cu Zn <sub>5</sub>	8	6	704
11	42-1468	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	9	695
12	03-0798	Ca <sub>2</sub> Si	6	5	691
13	43-1484	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	9	683
14	40-0547	Cs <sub>2</sub> K Cu F <sub>6</sub>	10	6	671
15	35-1332	K <sub>3</sub> U F <sub>6</sub>	6	4	663
16	17-0385	Zr O <sub>0.35</sub>	12	7	648
17	30-0970	Rb <sub>2</sub> K Mo F <sub>6</sub>	9	6	644
18	24-0186	Ca Ni Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	35	20	626
19	10-0302	K Se H	14	7	625
20	26-1141	Fe <sub>2</sub> Si	6	4	623
21	17-0584	Cu <sub>3</sub> V O <sub>4</sub>	7	4	623
22	22-1326	Ag Cl	11	6	613

【0063】

\* \* 【表3】 評価のためのデータ

(B)→	Zn	K	Cl	Ti	Al	Si	O
(D)	65.37	39.102	35.453	47.902	26.9815	28.086	15.9994
↓							
Zn O (W1)	65.37	—	—	—	—	—	15.9994
Si O <sub>2</sub> (W2)	—	—	—	—	—	28.086	31.9988
Ti O <sub>2</sub> (W3)	—	—	—	47.90	—	—	31.9988
K Cl (W4)	—	39.102	35.453	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W5)	—	—	—	—	53.963	—	47.9982
(C)→	19.6	9.77	8.86	11.9	2.68	4.21	19.9

【0064】

50 【表4】 元素分析測定結果

成分	含有量 (組成重量)	組成比
Z n	1 9 . 6	0 . 2 5 4 8
K	9 . 7 7	0 . 1 2 7 0
C l	8 . 8 6	0 . 1 1 5 0
T i	1 1 . 9	0 . 1 5 4 7
A l	2 . 6 8	0 . 0 3 4 8
S i	4 . 2 1	0 . 0 5 4 7
O	1 9 . 9	0 . 2 5 8 7
合計	7 6 . 9 2	1

【0065】

\* 20 \* 【表5】評価結果

組合せ NO.	内部物質 (組成重量W)	標準偏差
1	ZnO(0.30), SiO <sub>2</sub> (0.15), TiO <sub>2</sub> (0.25), KCl(0.25) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.05)	0.05
2	SiO <sub>2</sub> (0.16), TiO <sub>2</sub> (0.25), KCl(0.25), AgZn(0.3) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.056)	9.53
3	KCl(0.25), AuAgZn <sub>2</sub> (0.15), SiO <sub>2</sub> (0.19) TiH <sub>1.924</sub> (0.25), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.07)	25.86
4	KCl(0.25), AuAgZn <sub>2</sub> (0.15), SiO <sub>2</sub> (0.2) TiH <sub>1.924</sub> (0.25), AgCl(0.00), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.07)	36.58

【0066】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るX線回折を用いた定性分析方法を実施するための測定システムの構成をブロック的に示す図である。

【図2】X線回折装置の一例を模式的に示す図である。

【図3】けい光X線分析装置の一例を模式的に示す図である。

【図4】図1に示した制御系によって実行される測定の流れを示すフローチャートである。

【図5】X線回折プロファイルの一例を示すグラフである。

【図6】ピークサーチデータをCRT上に映像として表示した状態を示す図である。

【図7】従来のX線回折を用いた定性分析方法における測定の流れを示すフローチャートである。

【符号の説明】

1	コンピュータ
6	CRT
10	X線源
11	未知試料
12	試料回転系
13	X線カウンタ
14	発散防止スリット
15	受光スリット
16	モノクロメータ
20	X線源
50 21	未知試料

23

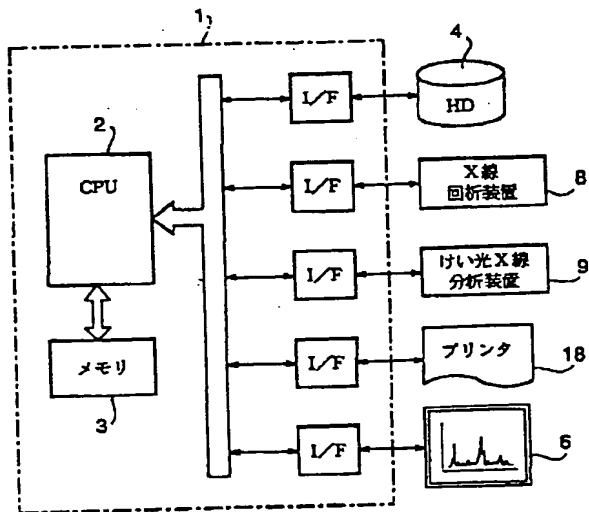
X線カウンタ

19

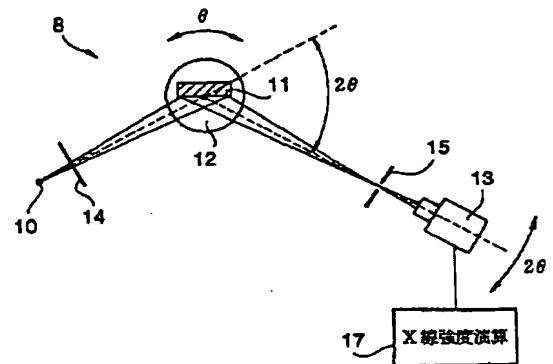
24, 25 スリット

20

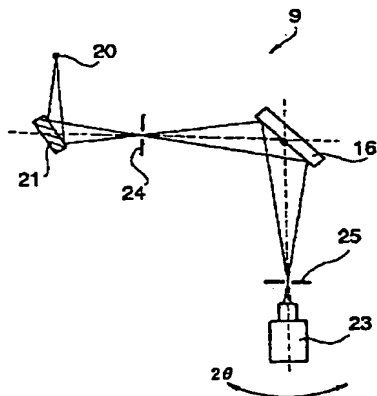
【図1】



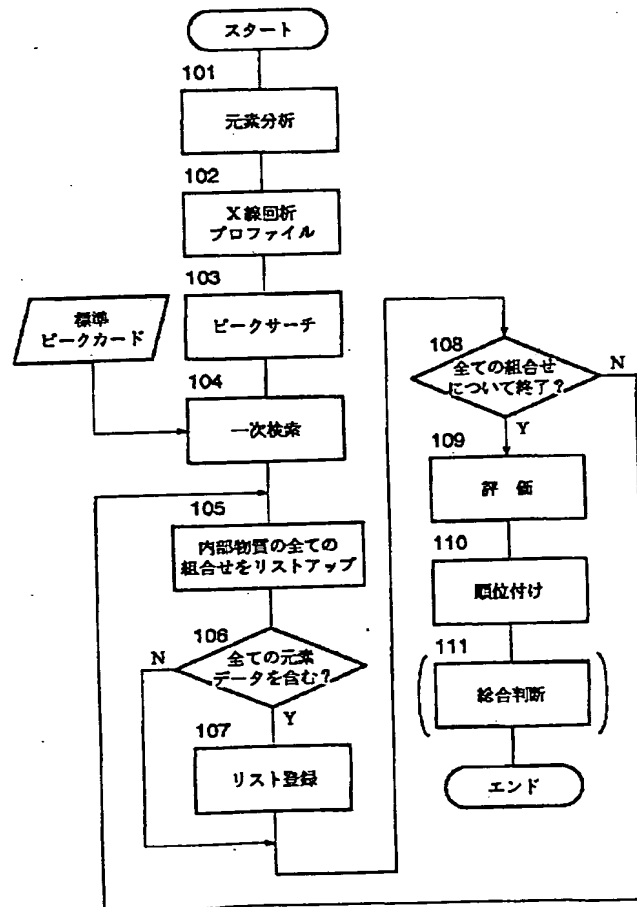
【図2】



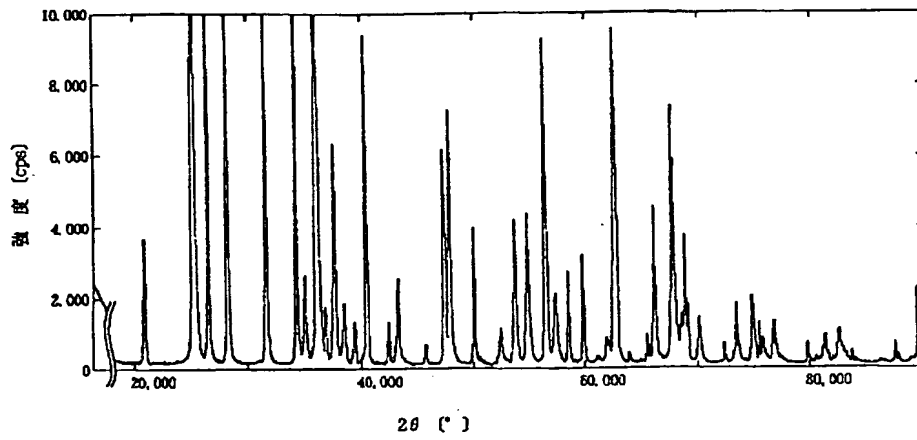
【図3】



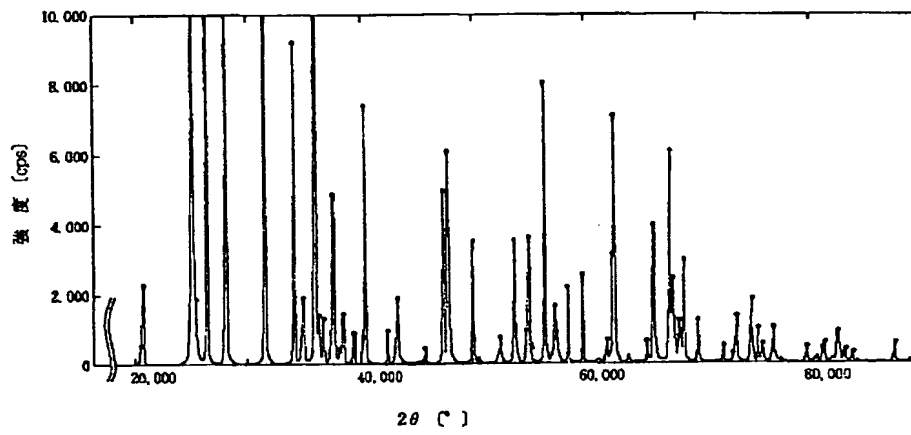
【図4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

